

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-61119

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

②④公告 昭和62年(1987)12月19日

C 25 B 11/20
H 01 M 4/866686-4K
7623-5H

発明の数 1 (全3頁)

⑮発明の名称 イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

②特 願 昭60-136492

③公 開 昭61-295388

②出 願 昭60(1985)6月21日

④昭61(1986)12月26日

⑦発 明 者 藤 田 雄 耕 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑦発 明 者 武 藤 保 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑦出 願 人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

審 査 官 中 嶋 清

1

2

⑮特許請求の範囲

1 含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶媒溶液に金属を含む化合物を溶解せしめるか又は金属を含む化合物の水溶液を混合せしめた混合液に還元剤を作用せしめることにより、金属を析出せしめて得られる金属が分散懸濁せるイオン交換樹脂の溶液もしくは該溶液とフッ素樹脂懸濁液との混合懸濁液を含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の片面もしくは両面に塗着せしめることを特徴とするイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明はイオン交換樹脂膜を固体電解質とする各種電気化学装置に用いられるイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。

従来の技術

イオン交換樹脂膜を固体電解質とする電気化学装置には、燃料電池、水電解槽、食塩電解槽、酸素分離装置、塩酸電解槽あるいは水電解式湿度センサなどがある。これらの電気化学装置においては、一般にイオン交換樹脂膜に電極が一体に接合されたものが用いられる。イオン交換樹脂膜に電極を接合する方法としては、電極触媒粉末とフッ

素樹脂結着剤との混合物をホットプレスする方法(例えば特公昭58-15544号)と、無電解メッキ法(例えば特開昭55-38934号)とが提案されている。

5 発明が解決しようとする問題点

従来のイオン交換樹脂膜-電極接合体においては、ホットプレス法にしる無電解メッキ法にしる、電極反応サイトが電解質であるイオン交換樹脂膜と電極との接合部である二次元的な界面に局限されていたため、実質的な作用面積が小さかった。

問題点を解決するための手段

本発明は、含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶媒溶液に触媒金属を含む化合物を直接溶解せしめるか又は触媒金属を含む化合物の水溶液を混合せしめたものに還元剤を作用せしめることにより、金属を析出せしめて得られる金属が分散懸濁せるイオン交換樹脂の溶液もしくは該溶液とフッ素樹脂懸濁液との混合懸濁液をイオン交換樹脂膜に塗着せしめることによつて、上述の如き問題点を解決せんとするものである。

作 用

含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂には、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂がある。パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂は、高温高圧下では低級脂肪族アルコールある

いはジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒に溶解することが知られている。このようなパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の溶液は例えばアメリカのアルドリッチケミカル社からナフィオン溶液（低級脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液）という商標で発売されている。

上記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の溶液に触媒金属を含む化合物を直接溶解させるか又は触媒金属を含む化合物の水溶液を混合すると、スルホン酸基の水素イオンと触媒金属イオンあるいは触媒金属を含むカチオンとの置換が起こり、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂に触媒金属が捕捉されたような形になる。このような混合溶液を還元剤で処理すると触媒金属が析出し、イオン交換樹脂溶液の中で、微細に分散懸濁する。このようなイオン交換樹脂の溶液もしくは該溶液とフッ素樹脂懸濁液との混合懸濁液を含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂膜に塗着し、溶媒を揮散せしめると、イオン交換膜と触媒金属—イオン交換樹脂混合体との接合体が形成される。なお、塗着したのち、常温でプレスするか加熱してプレスすると接合強度が大きくなる。かくして、イオン交換樹脂膜と触媒金属—イオン交換樹脂混合体との接合体が完成する。触媒金属—イオン交換樹脂混合体は電極として作用する。

このようなイオン交換樹脂膜—電極接合体においては、電極の中のイオン交換樹脂も固体電解質として機能するので、反応サイトは従来のようにイオン交換樹脂膜と電極との二次元的な界面だけでなく、電極の中の触媒金属とイオン交換樹脂との接点をも含めた三次元的な拡がりをもつことになり、実質的な電極作用面積が増大し、このような接合体を電気化学装置に適用したとき、分極特性が向上する。

触媒金属としては、白金族金属を用いるのが適当である。また触媒金属を含む化合物としては、触媒金属の塩もしくはアンミン錯体が適当である。さらに還元剤としては、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウムあるいは水素等が適用可能である。

なお、塗着の際、カーボン粉末を混合懸濁液の中に添加すると、触媒金属の使用量を減量することができるという意味で効果的なことがある。

実施例

次に本発明によるイオン交換樹脂膜—電極接合体の製造法の一実施例を説明する。

直径が120mmのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜であるデュボン社（アメリカ）製のナフィオン117膜の片面の中心部の直径80mmの部分に、無電解メッキ法により白金を接合せしめた。次にナフィオン117の5%有機溶媒—水混合溶液（アルドリッチケミカル社（アメリカ）製、有機溶媒は低級脂肪族アルコール）10ccの中に、クロロペンタアンモニウム白金クロライド（ $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}_2$ ）の水溶液（白金として2mg/ccを含む）を10cc加え、しばらく放置することにより、ナフィオン117溶液中のスルホン酸基の水素イオンとクロロペンタアンモニウム白金イオン（ $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})^{2+}$ ）とを置換した。次に5%の水素化ホウ素ナトリウムの水溶液を加え、クロロペンタアンモニウム白金イオンを還元して白金を析出させた。このとき、微細な白金の粒子が溶液の中に分散懸濁される。次にこの分散懸濁液に、ポリ4フッ化エチレンの60%水懸濁液を3cc添加したものを、上述の白金を接合したナフィオン117膜の白金が接合されていない面に吹き付け、100℃の温度、100kg/cm²の圧力でプレスした。そして最後に上述のナフィオン膜—電極接合体を湯洗し、乾燥して、白金とナフィオン117とポリ4フッ化エチレン以外のすべての成分を除去した。かくして、イオン交換樹脂膜—電極接合体を完成した。

上記のようにして得られたイオン交換樹脂膜—電極接合体は、無電解メッキ法により接合された白金電極を陽極とし、白金とナフィオン117とポリ4フッ化エチレンとの混合物層からなる電極を陰極とし、この陰極に空気を供給し、陽極に水を供給すると、空気から酸素を電気化学的に分離する装置となる。

発明の効果

上述の実施例で得られたイオン交換樹脂膜—電極接合体をAとし、陽極を上述の実施例と同様にして形成し、陰極をホットプレス法の白金ブラックとポリ4フッ化エチレンとの混合物により形成した従来方法によるイオン交換樹脂膜—電極接合体をBとし、それぞれを用いて電気化学的酸素分離装置を構成し、電流—電圧特性を求めたところ、図に示すような結果が得られた。この図から

5

明らかなように、本発明によつて得られたイオン交換樹脂膜—電極接合体の方がよりすぐれた特性を示すことが瞭然としている。。これは電極層を電極触媒とイオン交換樹脂との混合層から形成することによつて、実質的な作用面積が増大したからに他ならない。

以上のように本発明方法によれば、従来の無電解メッキ法、ホットプレス法に比べて、実質的な

6

作用面積の多いイオン交換樹脂膜—電極接合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

図は本発明方法および従来の方法によつて得られたイオン交換樹脂膜—電極接合体を電気化学的酸素分離装置に用いた場合の電流—電圧特性を示す図である。

